

Fahrtbericht

für die 42. Forschungsreise von F.S. "Poseidon"

Organische Meereschemie

18.5. - 31.5.1979

Fahrtteilnehmer: F. Bouchertall

J. Derenbach

M. Ehrhardt (Fahrtleiter)

G. Liebezeit

P. Lindroth (Guest)

K. Mopper (Guest)

Ch. Osterroht

G. Petrick

S. Radzewitz

S. Silpipat (Guest)

A. Wenck

Wissenschaftliche Ziele:

Es war geplant, im Oberflächenwasser und im anoxischen Tiefenwasser des Gotlandbeckens Partikel und hydrophobe organische Substanzen anzureichern und zum mindesten teilweise an Bord des Schiffes gaschromatographisch und massenspektrometrisch zu analysieren. Ein Vergleich der in diesen Fraktionen vorhandenen Kohlenwasserstoffe und Phthalsäureester sollte Aufschluß geben über eventuelle Verunreinigung mit fossilen Kohlenwasserstoffen und Phthalaten und darüber, ob diese Substanzen im Tiefenwasser in veränderter Zusammensetzung und/oder erhöhten Konzentrationen zu finden sind. Die Eignung und Verlässlichkeit spektrofluorimetrischer Konzentrationsbestimmungen der Gesamtheit fluoreszierender polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe sollte durch gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchungen überprüft werden.

Da bekannt ist, daß sich unter flüchtigen Kohlenwasserstoffen pheromonartige Stoffe befinden, die wegen möglicher Störungen ihrer Funktionen durch flüchtige fossile Kohlenwasserstoffe besonderes Interesse beanspruchen, sollten derartige Substanzen mit Stickstoff aus erhitztem Seewasser und aus Neuston-Proben ausgetrieben, bei niedriger Temperatur in einem leicht-flüchtigen Lösungsmittel

(n-Pentan) aufgefangen und nach Anreicherung massenspektrometrisch untersucht werden.

Zwei Gäste aus dem Institut für Analytische Chemie der Universität Göteborg (K. Mopper, P. Lindroth) wollten die Reise benutzen, um in enger Zusammenarbeit mit einem Doktoranden der Abteilung Meereschemie (G. Liebezeit) eine neue, äußerst empfindliche fluorimetrische Methode zur Konzentrationsbestimmung im Meerwasser gelöster Aminosäuren unter Bordbedingungen zu testen und Konzentrationsgradienten dieser Substanzen an der Dichte- und an der Sauerstoffsprungschicht zu untersuchen.

Die pH-kontrollierte Sorption an n-octadecyl-silanisiertes, poröses Glas sollte der Anreicherung metallorganischer Verbindungen bzw. der metallfreien Liganden aus Seewasser dienen. Über die chemische Charakterisierung der Liganden erhofft man sich Einblicke in die chemischen Zustandsformen von Metallen, insbesondere von Kupfer.

Beschreibung der Fahrt:

Am 18.5.79 um 09.30 h wurden von der Institutspeer die Leinen losgeworfen. Bereits am 19.5. abends gegen 22.00 h traf R.V. "Poseidon" im geplanten Untersuchungsgebiet östlich von Gotland ein. Schon die erste hydrographische Serie zeigte sauerstofffreies Wasser ab 160 m Tiefe an, so daß sich weiteres Suchen einer geeigneten Position erübrigte. In der Nacht vom 19. auf den 20.5. wurde durch netzartiges Abfahren der Umgebung der Position der ersten hydrographischen Serie mit eingeschaltetem Echolot die Topographie des Meeresbodens aufgenommen und die endgültigen Verankerungspositionen der Boje "Perkeo II" und des Tiefenwasserextraktors "TIWAX" festgelegt. Beim Manövrieren auf der Dauerstation stellte sich heraus, daß der Schiffsmotor nicht immer für Rückwärts- und gelegentlich auch nicht für Vorwärtsfahrt ansprang. Die auf diese Weise nur bedingte Manövrierfähigkeit des Schiffes verbot auf der Rückfahrt alle unter solchen Umständen riskanten Arbeiten, so daß von den während der Rückfahrt geplanten Stationen eine ausfallen und eine weitere verlegt werden mußte. Es sollte als ein erhebliches

Entgegenkommen von Kapitän Schmickler gewertet werden, daß er die Reise nicht sofort nach Auftreten der Schwierigkeiten abbrach.

Am 30.5. um 05.15 h machte R.V. "Poseidon" wohlbehalten wieder an der Institutspier fest.

Beschreibung der Arbeiten auf der Dauerstation (57°05' N, 19°26' E)

Begünstigt durch ruhiges Wetter und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen an Bord konnten alle Teile des Programmes fast reibungslos abgewickelt werden. Die für die empfindlichen Messungen und vor allem für den Betrieb des rechnergesteuerten Massenspektrometers erforderliche Versorgung mit konstanter Spannung war anfänglich nicht gewährleistet, da sich wegen ungünstiger Lastverteilung die Spannungsregelung gelegentlich ausschaltete. Nach Umgehen dieser Schwierigkeit arbeiteten alle analytischen Geräte einwandfrei. Besondere Erwähnung verdient das mit Kapillargaschromatograph gekoppelte Massenspektrometer Hewlett Packard HP 5992A, das zum ersten Mal als Forschungsinstrument auf einem Schiff eingesetzt, durch einwandfreie Funktion seine Eignung für den Bordbetrieb bei den gegebenen Witterungsbedingungen unter Beweis stellte. Vor allem mit Hilfe dieses Gerätes konnten Einzelheiten der Zusammensetzung der organischen Konzentrate ermittelt werden, die für die Detailplanung der Arbeit an Bord von großem Wert waren. Konzentrationsmessungen einzelner, im Meerwasser gelöster organischer Komponenten im Picogramm-Bereich wären ohne dieses Instrument nicht möglich gewesen (M. Ehrhardt).

Eine Überprüfung vor der Verankerung der für die Anreicherung gelöster und partikulärer organischer Substanz im Oberflächenwasser vorgesehenen Boje "Perkeo II" ergab einen Schaltfehler in der Spannungsversorgung durch den thermoelektrischen Generator. Die notdürftige Reparatur hatte zur Folge, daß das Zählwerk für den Wasserdurchlauf sowie Blitzleuchte und elektronische Sicherheitseinrichtungen der Boje ausfielen. Dennoch konnten mit der Boje

"Perkeo II" insgesamt ca. $3,2 \text{ m}^2$ Oberflächenwasser extrahiert werden. Gemessen wurde das Wasservolumen durch Eichen der Durchflußgeschwindigkeit.

Der Tiefwasserextraktor "TIWAX", auch als Versenk-Perkeo bekannt, arbeitete während der ersten, zweitägigen Auslegung in 170 m Tiefe einwandfrei. Während der zweiten Auslegung drang aus unbekannten Gründen Wasser in den auf Umgebungsdruck gehaltenen Pumpenraum. Die entstandenen Schäden waren gering und konnten schnell behoben werden.

Beim Zusammenschalten der beiden Reservebatterien des Tiefwasserextraktors vor dem durch die Reparaturarbeiten verzögerten Auslegen explodierte eine der beiden Batterien, da wegen verkehrter Polaritätsbezeichnung an einer Batterie die beabsichtigte Parallelschaltung zum Kurzschluß beider, derart hintereinander geschalteter Batterien führte. Obwohl einige Hemden durch die verspritzte Säure durchlöchert wurden, erlitt niemand gesundheitlichen Schaden.

Nach erneutem Wechsel der Batterien arbeitete der Tiefwasserextraktor wieder fehlerfrei während des restlichen Teils der Dauerstation. Insgesamt wurden ca. $2,1 \text{ m}^3$ Tiefenwasser extrahiert. Die Extrakte wurden mit Aceton/Wasser eluiert (S. Radzewitz), Säuren und Basen abgetrennt und gaschromatographisch untersucht (S. Radzewitz). Während der Dauerstation wurden täglich durch eine hydrographische Serie die Salzgehalts-, Temperatur- und Sauerstoffschichtung des Wassers kontrolliert und die Tiefenlage des Tiefwasserextraktors entsprechend verändert (A. Wenck, S. Silpipat).

Mit Hilfe der Apparatur zur pH-kontrollierten Sorption von organischen Substanzen wurden $2,0 \text{ m}^3$ gefiltertes Seewasser bei natürlichem pH und $1,2 \text{ m}^3$ bei pH 2,5 extrahiert. Nach Elution mit Aceton wurden die Proben in hochgereinigten Quartzflaschen unter Stickstoff bei niedriger Temperatur gelagert bis zur eingehenden Analyse im Kieler Laboratorium (A. Wenck).

Die auf den Filtern (gereinigte Glasfaserfilter Schleicher & Schüll No. 6) zurückgehaltene partikuläre Substanz wurde ebenso wie die

partikuläre Substanz aus beiden Bojen nach Homogenisieren mit einem Ultraturrax in neutralem sauren und basischen Milieu extrahiert (Ch. Osterroht, G. Petrick). Nach Abtrennen von Säuren und Basen durch Waschen der Ätherphase mit verdünnter Lauge und Säure wurden die Extraktsäulen chromatographisch (Gradient-Elution) in verschiedene Fraktionen aufgetrennt. Zum Nachweis der säulenchromatographischen Fraktionen diente ein UV-Detektor (300 nm). Die so erhaltenen Fraktionen wurden gaschromatographisch (G. Petrick) und, da sie im Gegensatz zu den Gesamteluaten verhältnismäßig einfach zusammengesetzt waren, auch massenspektrometrisch untersucht (M. Ehrhardt). Auf diese Weise wurden 13 Proben partikulärer Substanz (6 aus der Sorption bei kontrolliertem pH, 5 aus der Boje "Perkeo II", 2 aus dem Tiefwasserextraktor) aufgearbeitet und zur weiteren Untersuchung in Ampullen unter Stickstoff eingeschmolzen. (Ch. Osterroht, G. Petrick)

Um flüchtige organische Substanzen im Meerwasser untersuchen zu können, müssen wegen ihrer äußerst geringen Konzentrationen große Wasservolumen extrahiert werden. Die Probennahme erfolgte durch die Aquarienpumpe, deren Einlaß im Bug des Schiffes liegt. Zur Anreicherung aus der flüssigen Phase wurde poröses silanisiertes Glas benutzt. Flüchtige Verbindungen aus der Gasphase wurden durch Kondensation bei tiefer Temperatur erhalten. Die Bojen-Extrakte lieferten ebenfalls flüchtige Verbindungen. Alle Proben wurden kapillargaschromatographisch untersucht (S. Radzewitz, J. Derenbach) und zur weiteren Charakterisierung (GC-MS) zu einem späteren Zeitpunkt in Glasampullen eingeschmolzen (J. Derenbach).

Um die im Wasser vorhandenen flüchtigen Verbindungen mit Organismen in Zusammenhang bringen zu können, wurden während der Marschfahrt und zweimal täglich während der Dauerstation in einem bei hoher Geschwindigkeit (7 - 11 Kn) geschleppten Neustonschlitten partikuläres Material gesammelt (J. Derenbach).

Zur Ermittlung der Gesamtkonzentrationen fluoreszierender aromatischer Kohlenwasserstoffe wurden die Tetrachlorkohlenstoff-Extrakte von insgesamt 101-2,6 l-Proben (Probennahme und Aufarbeitung nach der Vorschrift des IOC/WMO Marine Pollution (Petroleum) Monitoring Pilot Project) aus verschiedenen Tiefen fluoreszenzspektrophotometrisch vermessen (F. Bouchertall). Die anschließenden massenspektrometrische Untersuchung (M. Ehrhardt) dieser und der aus

den Bojen gewonnenen Extrakten bestätigte die Anwesenheit fossiler polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (alkylierte Naphthaline, alkylierte Tetraline, Phenanthren, Tetrahydrophenanthren, alkylierte Tetrahydrophenanthrene, Pyren, Fluoranthren, Chrysen und alkylierte Derivate).

Für die Analyse der Aminosäuren wurden während der Dauerstation täglich und zweimal, jeweils zu Beginn und Ende der Dauerstation im 6-Stunden-Abstand über 24 Stunden, Proben aus insgesamt 19 Serien gewonnen und vermessen (K. Mopper, P. Lindroth, G. Liebezeit). Die Zusammensetzung des o-Phthaldialdehyd/2-Mercaptoäthanol-Reagens wurde auf höchste Empfindlichkeit optimiert (K. Mopper). Die Nachweisgrenze liegt bei ca. 50 Femto-Mol pro Aminosäure, so daß Konzentrationen freier Aminosäuren im Seewasser mit dieser Methode auch während Zeiten geringer biologischer Aktivität gemessen werden können. Die Genauigkeit der Methode wurde an Bord durch Intercalibrierung mit einem normalen Aminosäureanalysator überprüft (G. Liebezeit). Untersuchungen zur Haltbarkeit unstabilisierter Proben ergaben, daß diese nach 4 - 5 Stunden in silanisierten Glasflaschen bei 4 °C nur minimalen Abbau freier gelöster Aminosäuren erkennen lassen (K. Mopper, P. Lindroth).

Um die Anwesenheit metallgebundener Aminosäuren nachzuweisen, wurden mehreren Parallelproben vor der Analyse starke Chelat-Bildner zugesetzt (K. Mopper, P. Lindroth). Zur späteren Analyse auf Aminosäuren und partikulären organischen Kohlenstoff wurden Partikelproben aus Oberflächen- und Tiefenwasser konserviert. Wasserproben wurden in Glasampullen eingeschmolzen zur späteren Messung der Gesamtkonzentration organischen Kohlenstoffs (S. Radzewitz).

Vorläufige Ergebnisse

Obwohl das gewonnene Probenmaterial so reichhaltig ist, daß eine eingehende Beschreibung längere Zeit in Anspruch nehmen wird, konnten einige interessante Beobachtungen bereits bei den Untersuchungen an Bord gemacht werden.

- 1) Das Tiefenwasser enthält im Gegensatz zum Oberflächenwasser niedrig siedende, tri- und tetraalkylsubstituierte Benzole

- 2) Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe werden im Oberflächenwasser und im Tiefenwasser in Konzentrationen um 10 Picogramm/dm³/Substanz gefunden.
- 3) Die Konzentrationen einzelner Phthalsäureester, vor allem bis-(2-Äthylhexyl)-phthalat) übersteigt die Konzentrationen aller anderen einzelnen hydrophoben organischen Verbindungen um das 10 - 1000fache.
- 4) Sowohl Wasser als auch Partikel enthalten in geringen Konzentrationen Fettsäuremethylester unbekannter Herkunft (Methyl-myristat, -palmitat, -stearat).

Empfehlungen

Während dieser Reise zeigte sich, daß die Schiffseinsatzplanung die Benutzer der Schiffe zu deren Nachteil über wichtige Einzelheiten im Unklaren läßt. Unter welchen Umständen kann Schiffs-liegezeit zum Be- und Entladen benutzt werden oder ist grundsätzlich zur reinen Fahrzeit Zeit zum Be- und Entladen mit zu beantragen? Hierfür sollte es klare Richtlinien geben. Der Termin der Werftarbeiten in Bremerhaven und die hierfür erforderliche Fahrzeit von Kiel nach Bremerhaven zwang zu einem vorzeitigen Abbruch der Stationsarbeiten, so daß das Schiff nicht wie beantragt und bewilligt, bis zum 31.5. für Forschungsarbeiten zur Verfügung stand. Obwohl in diesem Fall die außerordentlich günstige Witterung zügiges Arbeiten erlaubte und daher die Stationsarbeiten ohne Schaden für das Programm vorzeitig beendet werden konnten, müßte auf solche Einzelheiten in der Planung Rücksicht genommen werden.

Der defekte Motor des Schlauchbootes zeigte deutlich, daß zum sicheren Arbeiten unbedingt ein zweiter Motor und ein zweites Schlauchboot beschafft werden sollten. Der Fall ist denkbar und nicht unwahrscheinlich, daß das Schiff dem Schlauchboot bei einer stets möglichen Havarie nicht zu Hilfe kommen kann, ganz abgesehen von den Schwierigkeiten, die bei der Stationsarbeit auftreten, wenn der einzige vorhandene Außenbormotor, wie es auf dieser Reise der Fall war, nur sehr bedingt einsatzbereit ist.

Im Chemielabor und im Fischereilabor sollten mehr Seewasserhähne zur Entnahme von Kühlwasser vorhanden sein, ebenso wie die Möglichkeit

Kühlwasser auch auf Stationen außenbords geben zu können. Die Schmutzwassertanks sind für die Aufnahme von ständig laufendem Kühlwasser bei weitem zu klein.

Im Physiklabor sollten an der Wand rechts neben der Tür zum Gang (von innen gesehen) abnehmbare Halterungen für mindestens 6 50-l-Gasflaschen vorgesehen werden. Die provisorische Befestigung von Gasflaschen ist mühselig und kann bei schlechtem Wetter ein Risiko bedeuten.

In die Schiffsbibliothek sollten aufgenommen werden: Graßhoff - "Methods of Seawater Analysis", Riley and Skirrow - "Chemical Oceanography".

Danksagung

Diesen Bericht möchte ich auf keinen Fall beenden, ohne Kapitän Schmickler und seiner hervorragenden Besatzung den wohlverdienten Dank zu sagen. Jeder der Eingeschiffen hat sich während der Zeit an Bord außerordentlich wohl gefühlt: wegen des stets hilfreichen Entgegenkommens aller, der exzellenten Arbeitsbedingungen an Bord und nicht zuletzt wegen der Bewunderung heischenden Künste von Herrn Herrmann, dem Schiffskoch.